

**METHOD OF SHAPE-MEMORIZING BIODEGRADABLE SHAPE-MEMORY  
POLYMER MOLDING PRODUCT AND ITS SHAPE RESTORATION**

**Patent number:** JP11209595  
**Publication date:** 1999-08-03  
**Inventor:** NAKAYAMA KAZUO; KODAMA YASUKO; TEBEIKU  
REON; SAI KON  
**Applicant:** AGENCY IND SCIENCE TECHN; NAKAYAMA KAZUO  
**Classification:**  
**- International:** C08L67/04; B29C47/00  
**- european:**  
**Application number:** JP19980022616 19980120  
**Priority number(s):** JP19980022616 19980120

**Report a data error here**

**Abstract of JP11209595**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polymer composition that shows biodegradability and melt-moldable shape-memory properties and its molding method. **SOLUTION:** This polymer composition comprises a polymer blend composition mainly containing the polylactide and poly (&epsi - caprolactone) in which the content of the polylactide ranges from 25 wt.% to 95 wt.%. In the molding process of the biodegradable shape-memory polymer composition, the biodegradable shape-memory polymer composition is characteristically molded into prescribed shaped as fibers, films, sheets and the like.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209595

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 L 67/04  
B 2 9 C 47/00

識別記号

Z A B

F I

C 0 8 L 67/04  
B 2 9 C 47/00

Z A B

審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-22616

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月20日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長 (外1名)

(71) 出願人 598004402

中山 和郎

茨城県牛久市刈谷町2-74-42

(74) 上記1名の代理人 弁理士 池浦 敏明

(72) 発明者 中山 和郎

茨城県牛久市刈谷町2丁目74-42

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性形状記憶高分子成形体の形状記憶方法と形状復元方法

(57) 【要約】

【課題】 生分解性を示し、かつ、熔融成形可能な形状記憶を有する高分子組成物及びその成形方法を提供する。

【解決手段】 ポリラクチドとポリ(ε-カプロラクトン)を主成分とする高分子ブレンド組成物からなり、該ポリラクチドの含有量が25重量%から95重量%の範囲であることを特徴とする生分解性形状記憶高分子組成物。前記生分解性形状記憶高分子組成物を、繊維状、フィルム、シート状等の所定形状の成形体に成形することを特徴とする生分解性形状記憶高分子組成物の成形方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリラクチドとポリ(ε-カプロラクトン)を主成分とする高分子ブレンド組成物からなり、該ポリラクチドの含有量が25重量%から95重量%の範囲であることを特徴とする生分解性形状記憶高分子組成物。

【請求項2】 該ポリラクチドがポリ(L-ラクチド)を70~100重量%含有する請求項1の組成物。

【請求項3】 ポリラクチドとポリ(ε-カプロラクトン)を主成分とし、該ポリラクチドの含有量が25重量%から95重量%の範囲である生分解性形状記憶高分子組成物を所定形状の成形体に成形することを特徴とする生分解性形状記憶高分子組成物の成形方法。

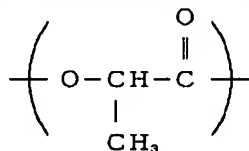
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成形が可能な脂肪族ポリエステル系で、使用後に、土壤中や水中で分解可能な新規生分解性形状記憶高分子組成物及びその成形方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、例えば、農業、漁業分野での締め付け具、パイプのかん合部品、センサー、アクチュエーター、また、玩具や、医療分野での保護用具、ギブス、治療用具に好適に利用できる新規生分解性形状記憶高分子組成物及びその成形方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】生分解性とは、材料が生体中で生分解したり、土壤中や水中で微生物や酵素によって分解され、低分子になる現象である。形状記憶とは材料を変形したときに、その変形が固定されるものの、変形前の形状を記憶しており、加熱することで元の形状に戻る現象である。従来から、脂肪族ポリエステルの一部は生分解性を示すことが知られており、ポリラクチドやポリ(ε-カプロラクトン)は、この現象が顕著である。また、形状記憶高分子に関して、ポリノルボルネン、ポリウレタンエラストマー、トランスポリイソプレン等が形状記憶の現象を示すことが知られている(特開昭59-53528号公報、同61-293214号広報、同62-86025号公報)。形状記憶高分子は、一般に形状記憶合金に比べ、軽量、安価であり、また、錆びないこと、電気絶縁性を示すなどの特徴があり、この特性を利用した用途が注目されている。形状記憶の性質を示す材料は、



(1)

本発明では、ポリラクチドには、そのL-体、D-体及びDL-体が包含されるが、本発明の場合、L-体を70~100重量%含有するもの、好ましくはポリ(L-ラクチド)の使用が好ましい。D-体やDL-体の含有

変形後の流動を防ぐために架橋するか又は、共重合又は、著しく高分子化させる必要があった。このために、成形体の形状も制限があり、十分な状況とはいえない。また、生分解性を示す材料ではなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、生分解性を示し、かつ、熔融成形可能な形状記憶を有する高分子組成物及びその成形方法を提供することをその課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成に至った。即ち、本発明によれば、ポリラクチドとポリ(ε-カプロラクトン)を主成分とする高分子ブレンド組成物からなり、該ポリラクチドの含有量が25重量%から95重量%の範囲であることを特徴とする生分解性形状記憶高分子組成物が提供される。また、本発明によれば、前記生分解性形状記憶高分子組成物を、繊維状、フィルム、シート状等の所定形状の成形体に成形することを特徴とする生分解性形状記憶高分子組成物の成形方法が提供される。ポリラクチド及びポリ(ε-カプロラクトン)が、生分解性を示すことは公知であるが、本発明による前記高分子ブレンド組成物が形状記憶効果を発揮することは本発明者らによって初めて見いだされたものである。なお、本明細書で言う形状記憶とは、従来公知の方法によって成形体を作り、この成形体にそのポリ(ε-カプロラクトン)の融点以上でポリラクチドの融点より低い温度の加熱条件下で伸びや、曲げ、圧縮、ねじり等の変形を与えた後、冷却してその変形を固定化したものを、再度前記範囲の温度に加熱したときに、その変形が解消され、元の形状に復元することを意味する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の生分解性形状記憶高分子組成物は、ポリラクチド(ポリ乳酸)とポリ(ε-カプロラクトン)を主成分とする高分子ブレンド組成物であって、そのポリラクチドの含有量が25重量%から95重量%の範囲であることを特徴とする。本発明で用いるポリラクチドは、次の繰返し構造単位を有するものである。

## 【化1】

量が高くなりすぎると、ポリラクチドの融点やガラス転移温度の低下が生じるのであまり好ましいものではない。本発明で用いるポリ(ε-カプロラクトン)としては、市販のものをそのまま使用することができる。本発

明の組成物において、そのポリラクチドの含有量は、25～95重量%、好ましくは30～90重量%である。ポリラクチドの含有量が前記範囲より多くなると、その成形品に大きな変形を与えた場合に回復率の低下の問題を生じるので好ましくない。一方、前記範囲より少なくなると、成形品の軟化と回復率の低下の問題を生じるので好ましくない。

【0006】本発明の生分解性形状記憶高分子組成物を成形するには、ポリラクチドとポリ(ε-カプロラクトン)をあらかじめドライブレンドしたのち、二軸押出機を用いて、熔融混練し、得られた高分子ブレンド組成物を、繊維状、フィルム、シート状等の所定形状の成形体に成形する。本発明の組成物から繊維状成形体を得るには、ポリラクチドの融点(T<sub>m</sub>)である174℃以上の温度、好ましくは、190℃から250℃の範囲で熔融混練したのち、熔融紡糸法によって紡糸すればよい。また、フィルムやシート状、パイプ状のものを得るには、174℃以上の温度で、好ましくは、190℃から250℃の範囲で熔融混練したのち、押出成形法、ブロー成形法、圧縮成形等によってフィルムやシート状、パイプ状に成形すればよい。さらに、容器等の成形体は、174℃以上の温度、好ましくは、190℃から250℃の範囲で熔融混練したのち、射出成形法等によって成形すればよい。

【0007】

【発明の効果】本発明の生分解性形状記憶高分子組成物は、架橋や共重合をほどこしていないにもかかわらず、形状記憶性にすぐれている。本発明の組成物が形状記憶性を有する理由は、ポリラクチドからなる高融点成分と、ポリ(ε-カプロラクトン)からなる低融点成分とからなる高分子ブレンドにおいて、そのポリラクチドの含有量が25重量%から95重量%の範囲である高分子組成物は、非相溶性であって、ポリラクチドとポリ(ε-カプロラクトン)のそれぞれの融点及びガラス転移温度が独立して現れ、かつ、前者のガラス転移温度と後者の融点がほぼ同じ温度にあることにある。この結果、ポリ(ε-カプロラクトン)の融点以上で、即ち、ポリラクチドのガラス転移温度以上で、その組成物から形成した成形物は流動することなく容易に変形し、この温度より低い温度に冷やすことでその変形形状が固定できる。

再び、変形を固定した成形物を、ポリ(ε-カプロラクトン)の融点以上、即ち、ポリラクチドのガラス転移温度以上に加熱すると、その変形した組成物は変形前の形状を回復することができる。本発明の組成物、さらに、それを成形して得られた繊維、フィルム、シート、パイプ、容器等の各種成形物は、その形状に応じた用途、例えば、農業、漁業用分野での締め付け具、パイプのかん合部品、センサー、アクチュエーターに好適に利用できる。また、玩具や、医療分野での保護用具、ギブス、治療用具に好適に利用できる。

【0008】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0009】実施例1

原料のポリラクチドとして、島津製作所製ラクティ1012〔ポリ(L-ラクチド)〕を用いた。このものの融点は174℃で、ガラス転移温度の範囲は62℃から70℃であった。また、ポリ(ε-カプロラクトン)として、UCC社製TONE P787を用いた。このものの融点(DSCのピーク温度)は64.1℃で、ガラス転移温度は-62℃であった。両者を真空中で24時間以上乾燥したのち、室温度でポリラクチド75重量%とポリ(ε-カプロラクトン)25重量%の割合でドライブレンドした。この混合物を二軸押出機内で温度205℃に加熱熔融、混練したのち、幅60mm、隙間1.05mmのTダイからシート状に押し出し、水中で冷却後に巻き取った。こうして得られた厚さ約1mmのシートを長さ100mm、幅10mmに切り出し、70℃で、速度120mm/分の速度で長手方向に35%の伸びを与えたのち、室温に放置した。次に、この変形したシートを70℃に保持した恒温槽に入れたところ、回復率100%で、変形前の寸法を回復した。

【0010】実施例2

実施例1において、ポリラクチドとポリ(ε-カプロラクトン)の組成比を変えた組成物から得られたシートに70℃において与えた変形と、回復率の関係を表1に示す。

【0011】

【表1】

組 成		与えた伸び %	回復率 %
ポリラクチド 重量%	ポリ(ε-カプロラクトン) 重量%		
75	25	35	100
		55	95
		155	95
50	50	35	100
		100	95
		125	85
25	75	35	97
		50	92

【0012】表1に示した回復率は以下のようにして測定されたものである。

(回復率) 70℃で、速度120mm/分の速度で長手方向に伸びを与えたのち、室温に放置した。次に、この変形したシートを長手方向の一端をはさみ、70℃に保持した恒温槽内で、上下に5分間つるしたのち、室温に取り出し、寸法を測定した。この場合の回復率は、次に式により定義される。

$$\text{与えた伸び} = 100(L1 - L0) / L0 \quad (\%)$$

$$\text{回復率} = \{1 - (L2 - L0) / L0\} \times 100 \quad (\%)$$

L0: シートの長さ

L1: 変形後の長さ

L2: 回復後の長さ

#### 【手続補正書】

【提出日】平成11年2月22日

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 生分解性形状記憶高分子成形体の形状記憶方法及び形状復元方法

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子成形体に形状記憶させる方法において、該高分子成形体として、ポリラクチドとポリ(ε-カプロラクトン)を主成分とし、該ポリラクチドの含有量が25重量%から95重量%の範囲である生分解性形状記憶高分子組成物を所定形状に成形して形成された生分解性形状記憶高分子成形体を用いるとともに、該成形体を、該ポリ(ε-カプロラクトン)の融点以上で該ポリラクチドの融点より低い温度で変形させることを特

徴とする生分解性形状記憶高分子成形体の形状記憶方法。

【請求項2】 形状記憶させた高分子成形体の形状を復元させる方法において、該高分子成形体として、ポリラクチドとポリ(ε-カプロラクトン)を主成分とし、該ポリラクチドの含有量が25重量%から95重量%の範囲である生分解性形状記憶高分子組成物を所定形状に成形して形成された生分解性形状記憶高分子成形体を用いるとともに、該成形体を、該ポリ(ε-カプロラクトン)の融点以上で該ポリラクチドの融点より低い温度に加熱することを特徴とする生分解性形状記憶高分子成形体の形状復元方法。

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成形が可能な脂肪族ポリエステル系で、使用後に、土壌中や水中で分解可能な新規生分解性形状記憶高分子組成物を用いて形成した成形体の形状記憶方法及び形状復元方法に関するもの

である。さらに詳しくは、本発明は、例えば、農業、漁業用分野での締め付け具、パイプのかん合部品、センサー、アクチュエーター、また、玩具や、医療分野での保護用具、ギブス、治療用具に好適に利用できる新規生分解性形状記憶高分子組成物を用いて形成した成形体の形状記憶方法及び形状復元方法に関するものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、生分解性を示し、かつ、溶融成形可能な形状記憶性高分子組成物を用いて形成した成形体の形状記憶方法及び形状復元方法を提供することをその課題とする。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、高分子成形体に形状記憶させる方法において、該高分子成形体として、ポリラクチドとポリ(ε-カプロラクトン)を主成分とし、該ポ

リラクチドの含有量が25重量%から95重量%の範囲である生分解性形状記憶高分子組成物を所定形状に成形して形成された生分解性形状記憶高分子成形体を用いるとともに、該成形体を、該ポリ(ε-カプロラクトン)の融点以上で該ポリラクチドの融点より低い温度で変形させることを特徴とする生分解性形状記憶高分子成形体の形状記憶方法が提供される。また、本発明によれば、形状記憶させた高分子成形体の形状を復元させる方法において、該高分子成形体として、ポリラクチドとポリ(ε-カプロラクトン)を主成分とし、該ポリラクチドの含有量が25重量%から95重量%の範囲である生分解性形状記憶高分子組成物を所定形状に成形して形成された生分解性形状記憶高分子成形体を用いるとともに、該成形体を、該ポリ(ε-カプロラクトン)の融点以上で該ポリラクチドの融点より低い温度に加熱することを特徴とする生分解性形状記憶高分子成形体の形状復元方法が提供される。ポリラクチド及びポリ(ε-カプロラクトン)が生分解性を示すことは公知であるが、本発明による前記高分子ブレンド組成物が形状記憶効果を発揮することは本発明者らによって初めて見出されたものである。なお、本明細書で言う形状記憶とは、従来公知の方法によって成形体を作り、この成形体にそのポリ(ε-カプロラクトン)の融点以上でポリラクチドの融点より低い温度の加熱条件下で伸びや、曲げ、圧縮、ねじり等の変形を与えた後、冷却してその変形を固定化したものを、再度前記範囲の温度に加熱したときに、その変形が解消され、元の形状に復元することを意味する。

フロントページの続き

(72)発明者 コダマ・ヤスコ

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 テベイク・レオン

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 斉 昆

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

実施例10の熱可塑性樹脂組成物をペレットの状態で混合し、40φ単軸押出機を用いて、シリンダー温度210℃、ダイ温度100℃の条件で押出し、ストロー状の熱可塑性樹脂組成物を調製した。このもののガラス転移温度は38℃であった。このストローを50℃の湯に漬けると軟らかくなり、自由に変形が可能であった。50℃の湯に漬けて変形した後に、その形状を保ったまま10℃の水に入れると堅くなり、形状が固定された。これを更に50℃の湯に入れると再び軟らかくなった。この操作は何度でも繰り返すことができた。

#### 【0028】実施例13

実施例1～11で成形したJISダンベル形試験片をそれぞれガラス転移温度以上に加熱すると軟らかくなり自由に変形が可能であった。この変形を保ったまま、それぞれガラス転移温度以下の温度に冷却すると、堅くなり、その変形が固定された。更にこれをそれぞれガラス転移温度以上の温度に温めると、元の形状に復元した。この操作は何度でも繰り返すことができた。

#### 【0029】比較例1

表1に記した熱可塑性ポリウレタンU2 80重量部に  
20 対し、表2に記したポリエチレンE1を1重量部ペレットの状態で混合し、シリンダー温度210℃で射出成形してJIS1号ダンベル形試験片を成形した。成形品の室温におけるダイNSTATT衝撃値は0.4kgf.cm/mm<sup>2</sup>であった。これに対し、実施例2で成形したJIS1号ダンベル形試験片の室温におけるダイNSTATT衝撃値は0.6kgf.cm/mm<sup>2</sup>と高い耐衝撃性を示した。

#### 比較例2

表1に記した熱可塑性ポリウレタンU2 100重量部に対し、粉末のポリアゾ系顔料 0.2重量部をスーパーミキサーで混合し、シリンダー温度210℃で射出成形してJIS1号ダンベル形試験片を成形した。このとき、混合後、成形機に顔料粉末が付着し、清掃が困難であった。これに対し、実施例2でJIS1号ダンベル形試験片を成形した時は、成形機の顔料による汚染はなく、着色が容易であった。

#### 10 【0030】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は特定の熱可塑性ポリウレタンにポリエチレンとエチレン共重合体あるいはポリスチレンとスチレン共重合体を混合してなるものであるが、本発明の特定の組成と混合割合によれば、該熱可塑性ポリウレタンのガラス転移温度を変化させることなく、且つ機械的性能を低下することもない。すなわち、本発明は熱可塑性ポリウレタンの形状記憶性能を低下させることなく、ポリエチレンあるいはポリスチレンとの混合を可能としたものであり、着色の自由度が拡がるだけでなく、成形体のタック性の改善、表面光沢の発現等、取扱容易性および意匠性を向上させる効果も奏する。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、押出成形、吹き込み成形等各種の成形方法を採用することができ、その成形体は形状記憶性を有するために、玩具、医療用器具、冷凍用包装材料、造花等の材料として利用価値が高い。